

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09003200 A**(43) Date of publication of application: **07.01.97**

(51) Int. Cl.

**C08G 85/00****B01J 14/00****C08G 63/78****C08G 64/20**(21) Application number: **07152998**(22) Date of filing: **20.06.95**(71) Applicant: **HITACHI LTD**(72) Inventor: **NAKAMOTO HIDEKAZU  
ODA CHIKAO  
KIMURA NOBUO  
FURUKAWA KEISHIN  
KINOSHITA TAKATOSHI  
HARADA KAZUNORI****(54) APPARATUS FOR CONTINUOUS PRODUCTION  
OF POLYCONDENSATION POLYMER AND  
METHOD THEREFOR**

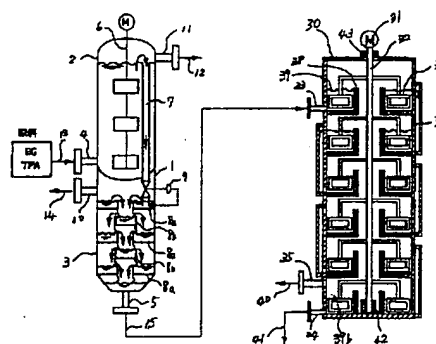
39, allowing the reaction to efficiently proceed. Thus, a product having a desired degree of polymn. is prepd.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide an apparatus for continuous production of polycondensation polymer which is simplified and cost-effective by comprising two columns of a first production apparatus comprising an ester exchange tank and an initial polymn. tank vertically connected to each other to form an integral structure, and a second production apparatus of a vertical final polymerization tank.

**CONSTITUTION:** This apparatus for continuous production of a polycondensation polymer is constituted by a first production apparatus 1 comprising an ester exchange tank 2 as an upper column and an initial polymn. tank 3 as a lower column integrated with the upper column, and a vertical second production apparatus 30 comprising an intermediate polymn. tank and a final polymn. tank integrated with the intermediate polymn. tank. For example, when polyethylene terephthalate is prepared, a mixture of terephthalic acid with ethylene glycol is continuously fed through an inlet nozzle 4 of the first production apparatus, and transesterification is conducted in the upper column to prepare an oligomer, which is fed into the lower column and allowed to flow toward the lower part while evaporating a volatile material, permitting efficiently enhancing the degree of polymerization. The polymer is then fed into the second production apparatus 30, and agitation and surface renewal are conducted in a donut-like agitation chamber 39. The polymer is then successively transferred to the lower agitation chamber



(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 85/00	NVC		C 0 8 G 85/00	NVC
B 0 1 J 14/00			B 0 1 J 14/00	D
C 0 8 G 63/78	NLN		C 0 8 G 63/78	NLN
64/20	NPU		64/20	NPU

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-152998

(22) 出願日 平成7年(1995)6月20日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 中元 英和

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会

社日立製作所笠戸工場内

(72) 発明者 小田 親生

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会

社日立製作所笠戸工場内

(72) 発明者 木村 信夫

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会

社日立製作所笠戸工場内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重縮合系高分子の連続製造装置及び製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は重縮合系樹脂の製造装置及び製造方法を簡略化しようとするものである。

【構成】 エステル交換槽と初期重合槽を垂直方向に連結し、一体化構造とした第1製造装置と縦型の最終重合槽である第2製造装置との2塔方式にする。

【効果】 装置構成部品点数の削減及び組立工数の削減による装置価格の低減と装置の設置スペースの削減が図れる。

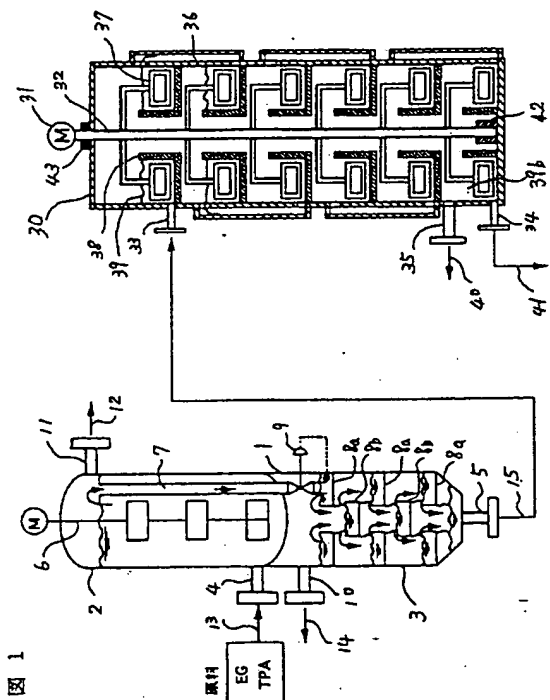


図 1

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重縮合系高分子を連続的に生成する製造装置において、原料の混合物からエステル交換反応によりオリゴマーを生成するエステル交換槽と該オリゴマーを重縮合反応させて中間重合物を生成する初期重合槽とを鉛直方向に直列に配置し、上塔のエステル交換塔と下塔の初期重合塔とを結合し一体構造物となるように形成した第1製造装置と重縮合反応により中間重合物から最終重合物を製造する壺型の第2製造装置とにより構成したことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項2】請求項1記載の連続製造装置において、第1製造装置の上塔の原料入口部は上塔の底部側に設け、上塔と下塔の連結管を上塔の上部液表面まで立ち上げ、下塔の連結管端部は下塔の上部に設けた液溜りの液中に設け、下塔の底部に処理液の抜き出し口を設けた構造とすることを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項3】請求項2記載の連続製造装置において、上塔と下塔を連結する連結管に流量調整バルブを設け、上塔と下塔の圧力差がある場合でも所定の流量に制御することを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項4】請求項2記載の連続製造装置において、上塔には槽内を均一に攪拌混合する低粘度用の攪拌翼を設け、下塔には複数段の液溜りを有するトレイを配置し、攪拌翼を設置しない構造とすることを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項5】請求項4記載の連続製造装置において、下塔に設置する複数段のトレイは断面形状がL型のリング状のトレイとリング状の中空部の径より大きな直径を有する円形状のトレイを交互に複数段設置することを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項6】請求項5記載の連続製造装置において、下塔に設置したL型のリング状のトレイの内径側及び円形状のトレイの外径側のそれぞれを一部又は複数箇所切欠きトレイ内の処理液を流下させる構造とすることを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項7】請求項2記載の連続製造装置において、上塔には槽内を均一に攪拌混合する低粘度用の攪拌翼を設け、下塔には本体内部の長手方向を複数段に分割してそれぞれL型形状の断面を有するリング状部材で中心部に空間を有する攪拌室を形成しそれぞれの攪拌室内をくまなく攪拌する攪拌部材を下塔中心部に設けた攪拌軸に取り付けたことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項8】請求項7記載の連続製造装置において、下塔に設けた上下の攪拌室を連結する連結管を上部の攪拌室側は液表面側とし、下部の攪拌室側は攪拌室底部に連結する構造としたことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項9】請求項2記載の連続製造装置において、上塔には槽内を均一に攪拌混合するために外部循環式の攪

2

拌機構を備え、攪拌翼を設置しない構造とすることを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項10】請求項1記載の連続製造装置において、第2製造装置は実質的に壺型の円筒状容器本体長手方向の上部及び下部にそれぞれ被処理液の入口及び出口を有し、本体内部の長手方向に設けた回転軸に攪拌部材を取り付けて本体の内側に近接して回転する装置とし、本体内部をリング状部材で複数個に分割してそれぞれドーナツ状の攪拌室の内側と回転軸との間に揮発物の通る隙間を設け、本体の側面に揮発物の出口を設けたことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項11】請求項10記載の連続製造装置において、第2製造装置はドーナツ状の攪拌室をL型断面を持つリング状部材で形成し、それぞれの攪拌室の内壁面をくまなく掻き取る杵状の攪拌部材を回転軸に取り付けたことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項12】請求項10記載の連続製造装置において、第2製造装置は本体を仕切板により複数に分割して軸封装置でシールし、分割したそれぞれの領域ごとに揮発物の出口ノズルを取り付けて分割した領域ごとに圧力を変えることが出来るようにしたことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項13】請求項10記載の連続製造装置において、第2製造装置は本体を仕切板により上下に分割して駆動装置を本体の上部と下部に取付け、分割したそれぞれの領域毎に異なる回転数で攪拌できるようにしたことを特徴とする重縮合系高分子の連続製造装置。

【請求項14】請求項1～12のいずれか記載の連続製造装置により、重縮合系高分子の原料を第1製造装置に供給し、上塔においては概略大気圧下でエステル交換反応を行ないオリゴマーを生成し、下塔においては減圧雰囲気中で重縮合反応操作を行ない低重合度から中重合度の初期重合反応物あるいは中間重合反応物を得、さらに該反応物を第2製造装置に供給し、減圧雰囲気中で重縮合反応操作を行ない高重合度の反応物を得ることを特徴とする重縮合系高分子の連続製造方法。

【請求項15】請求項1～12のいずれか記載の連続製造装置により、テレフタル酸とエチレングリコールの混合物またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールの混合物を原料として第1製造装置に供給し、上塔で温度200℃から270℃、圧力は大気圧あるいは加圧条件下でエステル交換反応を行ないビスベータヒドロキシエチルテレフタレートを生成し、下塔へ流下し、温度200℃から300℃、圧力は13000Paから133Paの範囲で、エチレングリコール等の揮発物を蒸発させ順次下流側の攪拌室へ移動しながら重合度を高め、さらに第2製造装置へ供給し、温度260℃から300℃、圧力は10kPaから0.01kPaの範囲で重縮合反応を行ない重合度を上げるポリエチレンテレフタレートの連続重縮合方法。

3

【請求項16】原料の混合物からエステル交換反応によりオリゴマーを生成するエステル交換槽と該オリゴマーを重縮合反応させて中間重合物を生成する初期重合槽とを鉛直方向に直列に一体化して配置し、

堅型の攪拌槽により、上記中間重合物から最終重合物を製造することを特徴とする重縮合系高分子の連続製造方法。

【請求項17】上記堅型の攪拌槽は、上記一体化されたエステル交換槽および初期重合槽から別体化されて構成されることを特徴とする請求項14記載の連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子樹脂の製造装置及び方法に関するもので、特にポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の重縮合系高分子の重合に好適な装置及び方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来ポリエチレンテレフタレート（PET）の重合方法は社団法人化学工学協会編プロセス集成（1970）P892にあるようにエステル交換槽、初期重合槽、重合槽から構成される製造プロセスが使用されている。実際のプロセスではエステル交換槽が数台に分割され、また初期重合槽も2分割されて使用されるのが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はエステル交換槽と初期重合槽の一部を一体化して第1製造装置、初期重合槽の残り最終重合工程を一体化して第2製造装置とし、反応槽の数を低減することにより各攪拌槽の駆動部品や配管点数、シール部品等の全体部品点数の低減を図るものである

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題や目的はエステル交換槽を上塔に設置し、初期重合槽を下塔に設置して一体化した第1製造装置と中間重合槽と最終重合槽を一体化した堅型の第2製造装置とで重縮合系高分子の連続製造装置を構成することにより、製造装置の構成部品点数及び材料の低減、装置の組立配管工数の削減、保温据付けコストの低減を図ることにより達成される。

【0005】

【作用】第1製造装置の入口ノズルより連続供給された原料は上塔でエステル交換された後、オリゴマーを生成し、下塔へ供給され下塔内の各攪拌室で、揮発物を蒸発させながら、下塔下部側へ流動し、効率良く重縮合反応が進み、重合度が高められる。さらに第2製造装置に供給され、ドーナツ状の攪拌室内で攪拌部材により攪拌及び表面更新作用を受け、順次下側の攪拌室へ移動して効率翼反応が進み目的の重合度まで高められる。

【0006】

4

【実施例】図1に本発明の一実施例を示す。図において、左側は第1製造装置、右側は第2製造装置を示しており、1は縦長円筒状の第1製造装置本体で外周を熱媒ジャケット（図示せず）で覆われており、容器本体は内部で2分割され、上塔側はエステル交換槽2、下塔側は初期重合槽3が形成されている。原料13はエステル交換槽2の下部に設けた供給ノズル4より入り、低粘度用攪拌翼6により攪拌混合され、エステル化反応が促進される。エステル交換槽2の上部にはエステル交換反応によって生成される副生物12を除去するノズル11が取り付けられており、下流側にあるコンデンサーにより分離回収される。エステル交換槽2と初期重合槽3は連結管7で結合されており、その上端側はエステル交換槽2上部の液表面まで立ち上げられ、下端側は初期重合槽3の槽内上部に設けたトレイ8aの液溜りの中に設置されており、該連結管7の途中にはトレイ8aの液面高さを調整する流量調整バルブ9が設けてあり、トレイ8a上の液面が所定の高さになるように制御されている。初期重合槽3の気相部には各トレイの液表面から重合反応によって生成し、気化した副生物等は揮発物14を取り除くための揮発物取り出しノズル10が設けられている。揮発物取り出しノズル10の下流側には槽内の圧力を減圧雰囲気にするために真空ポンプ（図示せず）や副生物を捕集するためのコンデンサー（図示せず）等が設けられる。図に示したように本実施例では初期重合槽3の内部に攪拌翼部材を持たない構成となっている。この攪拌翼の代わりに流下式トレイを多段に設置して大きな表面更新作用を得る構造となっている。初期重合槽3の内部にはリング状のトレイ8aと円筒状のトレイ8bとが交互に配置されており、リング状のトレイ8aの内周上面側と円筒状のトレイ8bの外周上面側とは1箇所あるいは複数個所の切欠き部が設けられ処理液を下流側のトレイへと流れて行き初期重合槽3の底部へと到達し、抜き出しノズル5から初期重合物15が取り出され、さらに次の第2製造装置へと進んで行く。図において、30は縦長円筒状の第2製造装置本体で外周を熱媒ジャケット（図示せず）で覆われており、内部長手方向に回転軸32が取り付けられている。回転軸32は上部に駆動装置31を備え、本体30下部の下部軸受42で支えられている。本体30内部には複数個のL型断面を持つリング状部材38が取り付けられ、それぞれのリング状部材38間にドーナツ状の攪拌室39を形成する。それぞれの攪拌室39の内壁を掻き取る矩形棒状の攪拌部材37が回転軸32に取り付けられ、それぞれの攪拌部材37は攪拌室39の内壁表面をかきとって回転する。最上部の攪拌室39側面下部には、被処理液の入口ノズル33が取り付けられ、最下部の攪拌室39bの本体30底面には、被処理液の出口ノズル34が取り付けられている。さらに、本体30の最下部の攪拌室39b上部には揮発物の出口ノズル35が設けられ、配管で凝縮器及び

5

真空ポンプ（図示せず）に接続される。また、43は回転軸32の軸封装置である。

【0007】以上の構成においてポリエチレンテレフタレートを製造する場合について説明する。ポリエチレンテレフタレートの原料についてはテレフタル酸とエチレングリコールの混合物またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールの混合物が一般的である。これらの原料を第1製造装置1の入口ノズル4からエステル交換槽2へ供給する。エステル交換槽は攪拌翼の回転数100から200rpm、温度200℃から270℃、圧力は100kPaから133kPaであるために連結管7の途中に設けた流量調整バルブ9によりトレイ8aの液高さが常に一定となるように流量調整されている。処理液は最上部のリング状のトレイ8aから円筒状のトレイ8bさらにリング状のトレイ8aへと順次流下していく。この時、処理液は減圧雰囲気にあるために重合反応によって生成される副生物が気化するために激しい発泡が起こり、これによって処理液は混合されると同時に表面更新作用を強く受け重合反応が促進されていく。このようなトレイの構造を複数段設置することにより反応に必要な滞留時間を確保することができ、目的の重合度を得ることができる。さらに、初期重合物15は第2製造装置30の入口ノズル33より連続供給し、攪拌部材37で攪拌し表面を更新して、重合反応で生じるエチレングリコール等の揮発物を蒸発除去し、重合反応が進み高粘度の最終重合物41となる。この間に分離したエチレングリコール等の揮発物は出口ノズル40より排出される。この時の操作条件は例えば温度260～300℃、圧力0.01～10kPa、回転数3～30rpmの範囲で行われる。そして重合物は出口ノズル34より系外に排出される。この時、最終重合物41は各攪拌室39内でほぼ完全なセルフクリーニング状態で攪拌されるとともに、隣合った攪拌室39の側面を連結するダウンカマー36を設け、上側の攪拌室39の被処理液がオーバーフローして下側の攪拌室39の底に流入させる構成となっており均一攪拌が得られやすく、また各攪拌室内では処理液が薄膜化による良好な表面更新を受けるので、滞留による劣化もなく品質の良い製品重合物を効率良く得ることができる。

【0008】同様にして本発明は、ポリアミド、ポリカーボネート等の重合系樹脂の連続塊状重合に適用できる。

6

【0009】本発明の推奨される他の実施例によれば図2に示すように第1製造装置のエステル交換槽2と第2製造装置の構成及び動作は同一であるために説明は省略する。本発明の初期重合槽3は上塔のエステル交換槽2と連結管7で結合されその間に流量調整バルブ9を設け、下塔上部に設けた液トレイ24上の液面が所定の高さになるように制御されている。該液トレイは中央部が空間となったリング状になっており下流側と同一雰囲気になるように構成している。その下流側にはリング状の液溜りを形成する攪拌室20が多段に設置され、該攪拌室20の内部をくまなく攪拌する攪拌部材22が各攪拌室ごとに設けられ、初期重合室の中心部に設置された攪拌軸23に結合されている。また各々の攪拌室20はそれぞれの上側のトレイの上部側液面とその攪拌室の底部側面とを連結する連結管21が設置され、処理液は必ず攪拌室の液表面から流れ出し、攪拌室の底部側から供給される流れとなる。

【0010】以上の構成においてポリエチレンテレフタレートを製造する場合について説明する。ポリエチレンテレフタレートの原料についてはテレフタル酸とエチレングリコールの混合物またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールの混合物が一般的である。これらの原料を入口ノズル4からエステル交換槽2へ供給する。エステル交換槽は攪拌翼の回転数100から200rpm、温度240℃から260℃、圧力は1300Paから133Paであるために連結管7の途中に設けた流量調整バルブ9によりトレイ24の液高さが常に一定となるように流量調整されている。最上部のトレイ上にある処理液は連結管21によりすぐ下流の攪拌室20へと流れて行く。攪拌室20に供給された処理液は攪拌部材22により攪拌され重合反応が促進される。また、攪拌翼による攪拌作用で表面更新作用が活発となり反応が一段と進んでいく。この時発生する反応副生物は揮発物14を取り除くための揮発物取り出しノズル10より除去される。初期重合槽内で所定の滞留時間経過した処理液は槽下部へ集まり抜き出しノズル5から初期重合物15が取り出され、さらにつぎの壺型最終重合槽（第2製造装置）へと進んでいき重合度が高められる。

【0011】

【発明の効果】本発明によれば、エステル交換槽と初期重合槽を一体構造とした第1製造装置と壺型の最終重合

7

槽である第2製造装置とを連結することにより重縮合系樹脂の連続製造装置の装置価格を安価にすることができ、しかも装置の設置スペースも大幅に少なくてすむ利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例を示す装置構成図である。

【図2】 本発明の他の実施例を示す装置構成図である。

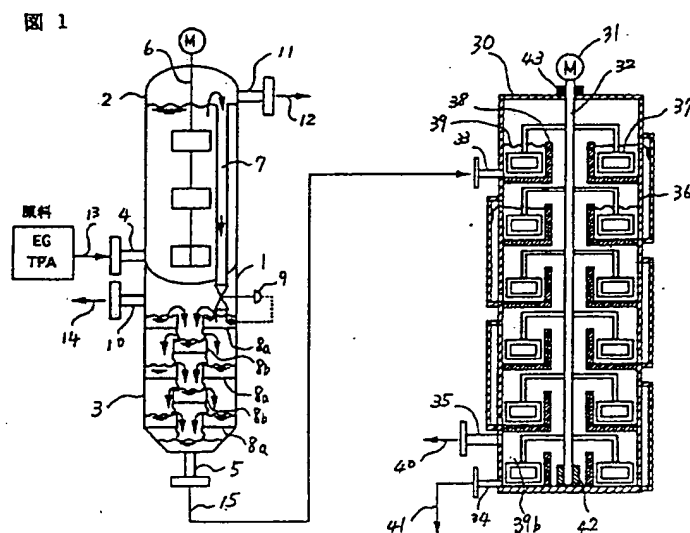
【符号の説明】

1…第1製造装置本体、2…エステル交換槽、3…初期重合槽、4…供給ノズル、5…抜き出しノズル、6…低粘度攪拌翼、7…連結管、8a…リング状トレイ、8b

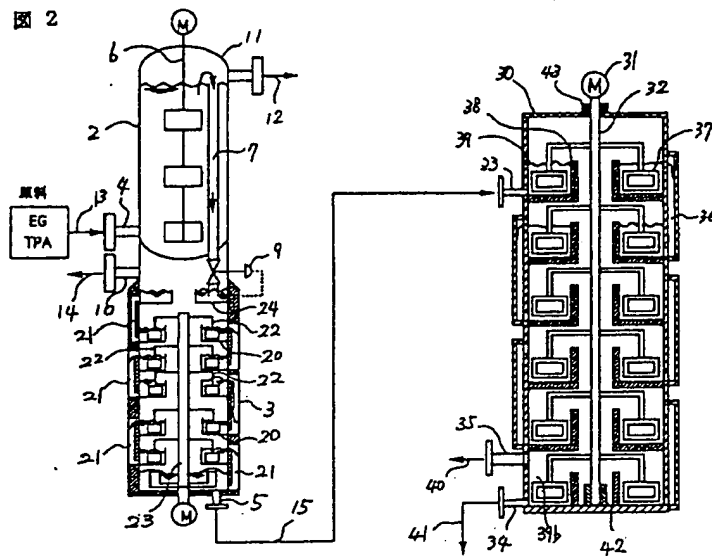
8

…円筒状トレイ、9…流量調整バルブ、10…揮発物取り出しノズル、11…副生物除去ノズル、12…副生物、13…原料、14…揮発物、15…初期重合物、20…攪拌室、21…連結管、22…攪拌翼、23…攪拌軸、24…トレイ、30…第2製造装置本体、32…回転軸、31…駆動装置、42…下部軸受、38…L型リング状部材、39…ドーナツ状の攪拌室、37…攪拌部材、33…被処理液の入口ノズル、34…被処理液の出口ノズル、35…揮発物の出口ノズル、36…ダウンカマー。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 敬信  
 山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
 社日立製作所笠戸工場内

(72)発明者 木下 高年  
 山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
 社日立製作所笠戸工場内

(72)発明者 原田 和紀  
 山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
 社日立製作所笠戸工場内

